

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-67446

⑬ Int. Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)4月17日
C 07 C 69/675 67/10		6556-4H	
C 08 G 63/08		6537-4J	
// B 01 J 27/02 31/02	102	7059-4G 7059-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 カプロラクトンポリエステル不飽和单量体の製造方法

⑯ 特願 昭58-175194
 ⑰ 出願 昭58(1983)9月24日

⑱ 発明者 児島 史郎 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ⑲ 発明者 加藤 博之 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ⑳ 発明者 三木 利郎 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亞合成化学工業株式会社内
 ㉑ 出願人 東亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明細書

1. 発明の名称

カプロラクトンポリエステル不飽和单量体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と、 α -カプロラクトンを、酸性触媒の存在下で反応させることを特徴とするカプロラクトンポリエステル不飽和单量体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカプロラクトンポリエステル不飽和单量体の製造方法に関するものである。

従来、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、 β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、 β -メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸など

が知られている。これらカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体は、熱硬化性塗料、接着剤、紙加工用コポリマーの改質剤、架橋剤、繊維処理剤などの原料又は中間体として極めて広範囲の用途に用いられているが、各々の用途に最も適したカルボキシル基を有するラジカル重合性单量体の種類を慎重に選択する必要がある。

一般に末端にカルボキシル基を有するポリエステル不飽和单量体を合成する方法としては、 α -ヒドロキシカルボン酸とカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体を反応させる方法、 α , ω , 一ポリエステルジカルボン酸とヒドロキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体を反応させる方法、酸無水物、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体及びエポキシ化合物を反応させる方法などが知られている。しかし、これらの方によると、ラジカル重合性官能基が全くないもの、又は、2個入つたものなどが副生成物として多量に生じる欠点を有している。又、別の方法としてカルボキシル基を有するラジカル

重合性不飽和単量体の金属塩例えばアクリル酸ナトリウムと α -ハロゲンカルボン酸例えは α -クロルカブロン酸を反応させる方法もあるが、この方法は原料となる α -ハロゲンカルボン酸の製造工程が多く、またラジカル重合性官能基を2個以上導入するには複数の工程を必要とし、さらに副生するハロゲン化金属塩との分離工程も必要となり、工業的製造方法に至つていないのが現状である。

本発明者らは従来のこれらの欠点に鑑み既往研究した結果、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と α -カブロラクトンとを酸性触媒の存在下で反応させることにより、カブロラクトンポリエステル不飽和単量体が得られることを見出し本発明を完成するに至つたものである。

本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体がもつラジカル重合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有するカブロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができ、特にカルボキ

シル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル重合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル重合性官能基を必ず1個含むカブロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができる。得られたカブロラクトンポリエステル不飽和単量体は、反応性に富むカルボキシル基を片末端に有し、さらに、このカルボキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特徴をもつている。

本発明で使用されるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、アクリル酸、 β -アクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル

(アルキル基の炭素数1~12)などが挙げられるが、これらのうちアクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体に対する α -カブロラクトンの使用量は、目的物の分子量に応じて決まる量であり、また特に触媒量、溶媒の種類、溶媒量によって影響を受けるが、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100重量部(以下単に部と称する)に対して50~200部が好ましい。

本発明で使用しうる酸性触媒としては、塩化アルミニウム、塩化第二スズなどのルイス酸及び硫酸、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂などのブレンステッド酸が挙げられるが、反応液に溶解する触媒がよく、硫酸、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸が好ましい。酸性触媒の使用量はカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100部に対して0.1~50部が好ましく、1~20部がさらに好ましいが、スルホン酸型イオ

ン交換樹脂を用いる場合には硫酸、P-トルエンスルホン酸等に比べ多量必要とする。

本発明において使用しうる溶媒としては、酸性触媒、 α -カブロラクトン及びカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と反応しないものであり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。また無溶媒でも製造することができる。

本発明のカブロラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法を具体的に述べると、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100部に対し酸性触媒0.1~50部及び必要に応じて重合防止剤として例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、BHTなどを0.01~0.5部加え、反応温度40~150°C好ましくは60~130°Cで α -カブロラクトンを一括又は連続的に加えて反応させる。溶媒の量としては反応液中0~95重量%の濃度で使用できる。カブロラクトンポリエステル不飽和単量体を含む反応液から中和、吸着等の処理により酸性触媒を除

去し、又必然に応じて水洗、蒸留等の操作によりカブロラクトンポリエステル不飽和单量体の單一品又は ϵ -カブロラクトンの付加モル数の異なる混合物が得られる。得られたカブロラクトンポリエステル不飽和单量体の構造は、NMR、元素分析、GPC、酸碱、二重結合の測定などにより同定確認することができる。

本発明によれば、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体に含まれるラジカル重合性官能基と同一のラジカル重合性官能基を有するカブロラクトンポリエステル不飽和单量体が短かい工程で工業的に容易に製造することができ、得られたカブロラクトンポリエステル不飽和单量体は、ラジカル重合性不飽和基を1個有し、また末端にカルボキシル基を有しているので、これを利用して熱硬化性塗料、接着剤、架橋剤、エマルジョン安定剤、分散剤、乳化剤などの原料、中間体として広範囲な応用が期待される。

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお各例における部は重量部を意味す

る。

実施例1

攪拌機、逆流冷却器、滴下ロート、温度計を備えたガラスフラスコにアクリル酸144部、P-トルエンスルホン酸1水塩8部及び重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.08部を仕込み、液温を80℃に保ちつつ、滴下ロートより ϵ -カブロラクトン114部を4時間かかつて滴下反応させた。滴下終了後さらに2時間同温度で反応させ反応を完結させた。反応液をガスクロ分析したところ ϵ -カブロラクトンの転化率は99.3%であった。

得られたカブロラクトンポリエステルアクリレートの構造を確認するため、反応液中のP-トルエンスルホン酸を1.05倍当量の10%NaOHメタノール液で中和を行ないロータリーエバボレーターにて過剰のアクリル酸を減圧下100℃で除去を行なつた。得られた反応液を沪過してカブロラクトンポリエステルアクリレート118.7部を得た。得られたカブロラクトンポリエステルア

リレートについて物性を測定した。

得られた分析結果は次のとおりである。

酸価分析値；4.01% 当量/2

二重結合の分析値；4.11% 当量/2

ポリスチレン換算数平均分子量；376

GPC分析；第1図

なおGPC分析の分析条件は次のとおりである。

カラム；G3000H8+G4000H8

溶媒；THF

温度；40℃

さらに各付加体の実の分子量(Mw)とポリスチレンの分子量(Ms)との間の相関をみたところ、

$$M_w = 27 + 0.58 M_s$$

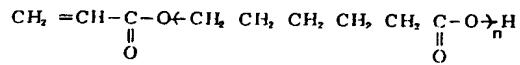
となりこれにより数平均分子量245となる。

元素分析；C 59.2%

H 7.8%

NMR分析；第2図

また得られたカブロラクトンポリエステルアクリレートの示性式は次のようである。



$$(n=1 \sim 4, \bar{n}=1.5)$$

実施例2

酸性触媒として9.8%硫酸8部使用した以外は実施例1と同様にしてカブロラクトンポリエステルアクリレートを製造した。得られた反応液をガスクロ分析したところ ϵ -カブロラクトンの転化率は99.1%であった。

さらに実施例1と同様の操作により硫酸の中和後アクリル酸を除去して、沪過することによりカブロラクトンポリエステルアクリレート120部を得た。得られたカブロラクトンポリエステルアクリレートについて実施例1と同様の分析を行なつた。その結果は次のとおりである。

酸価分析値；3.91% 当量/2

二重結合分析値；3.85% 当量/2

GPCによるポリスチレン換算数平均分子量；405

実施例 3

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和單量体としてメタクリル酸 172 部使用した以外は実施例 1 と同様にしてカブロラクトンポリエスチルアクリレートを製造した。得られた反応液をガスクロ分析したところ ϵ -カブロラクトンの転化率は 99.2 % であった。

さらに実施例 1 と同様に精製したところカブロラクトンポリエスチルメタクリレート 95 部を得た。得られたカブロラクトンポリエスチルアクリレートについて実施例 1 と同様の分析を行なつた。その結果は次のとおりである。

酸価分析値 : 2.94 $\text{mg当量}/\text{g}$
二重結合分析値 : 2.88 $\text{mg当量}/\text{g}$
GPC によるポリスチレン換算数平均分子量 : 544

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 において得られたカブロラクトンポリエスチルアクリレートのゲルバーミエーション (G P C) 分析のチャートであり、第 2 図

特開昭 60- 67446 (4)

は同じく実施例 1 において得られたカブロラクトンポリエスチルアクリレートの N M R 分析のチャートである。

特許出願人

東亞合成化学工業株式会社

第 1 図

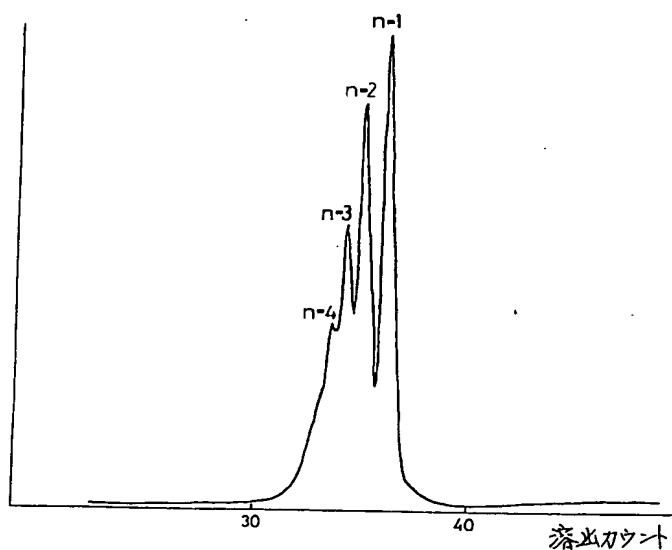


図2

